

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A) 平4-91093

⑫ Int.Cl.⁵

C 07 F 3/06
B 01 J 31/12
C 07 F 5/06
7/22
7/28
// C 07 B 61/00

識別記号

Z
F
P
D

序内整理番号

6742-4H
2104-4G
7457-4H
8018-4H
8018-4H

⑬ 公開 平成4年(1992)3月24日

300

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全7頁)

⑭ 発明の名称 光学活性ビナフチル誘導体およびその製造法

⑮ 特願 平2-210013

⑯ 出願 平2(1990)8月7日

⑰ 発明者 野依 良治 愛知県愛知郡日進町梅森新田135-417

⑰ 発明者 北村 雅人 愛知県名古屋市千種区春里町2-4

⑰ 発明者 武元 一樹 大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社
内

⑰ 出願人 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

⑰ 代理人 弁理士 諸石 光潔 外1名

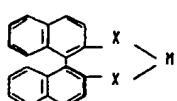
明細書

1. 発明の名称

光学活性ビナフチル誘導体およびその製造法

2. 特許請求の範囲

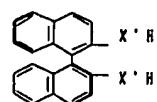
(1) 一般式



(式中、Xは酸素原子、硫黄原子、メチレン基または NSO_2CF_3 を示す。Mは SnRR' 、 TiRR' 、 ZrRR' 、 AlR または Zn を示す。ここでRおよびR'は、それぞれ同一または相異なり、低級アルキル基、低級アルコキシ基、フェニル基またはハロゲン原子である。ただしXが酸素原子のときMは、 SnRR' 、 ZrRR' または Zn であり、Xがメチレン基のとき、RおよびR'はハロゲン原子である。) で示される光学活性ビナフチル誘導体。

(2) 請求項1記載の光学活性ビナフチル誘導体からなる光学活性ルイス酸触媒。

(3) 一般式

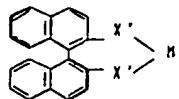


(式中、X'は酸素原子、硫黄原子または NSO_2CF_3 を示す。)

で示される光学活性ビナフチル化合物と一般式 $M(R'')$ 。

(式中、Mは前記と同じ意味を表し、R''は低級アルキル基、低級アルコキシ基またはハロゲン原子を示す。あるいは、(R'')全体として酸素原子を示す。)

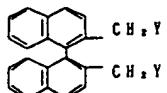
で示される金属錯体とを反応させることを特徴とする一般式



(式中、X'およびMは前記と同じ意味を表す。)

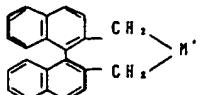
で示される光学活性ビナフチル誘導体。

(4) 一般式



(式中、Yはハロゲン原子を示す。)

で示されるビナフチル化合物とSn, Ti, Zr, AlまたはZnと反応させた後、光学分割することを特徴とする一般式



(式中、M'はSn(Y)z, Ti(Y)z, Zr(Y)z, AlYまたはZnを示し、Yは前記と同じ意味を表す。)で示される光学活性ビナフチル誘導体の製造法。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、各種の有機合成反応、特に不斉酸触媒反応の光学活性ルイス酸触媒として用いられる光学活性ビナフチル誘導体およびその製造法に関する。

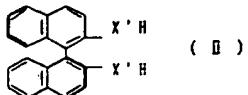
<従来の技術>

原子である。ただしXが酸素原子のときMは、SnRR', ZrRR'またはZn'であり、Xがメチレン基のとき、RおよびR'はハロゲン原子である。)で示される光学活性ビナフチル誘導体およびその製造法に関するものである。

以下本発明について説明する。

まず、一般式(I)で示される光学活性ビナフチル誘導体の製造法につき具体的に説明する。

一般式(I)において、Xが酸素原子、硫黄原子、またはNSO₂CF₃である光学活性ビナフチル誘導体は一般式(II)



(式中、X'は酸素原子、硫黄原子、またはNSO₂CF₃を示す。)

で示される光学活性ビナフチル化合物と一般式



(式中、Mは前記と同じ意味を表し、R''は低級

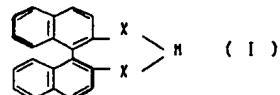
從来、光学活性ルイス酸触媒は有機合成反応、特に不斉合成反応に用いられてきているが、目的物の化学、光学収率が低いものであったり、適用できる不斉合成反応が限られている等の問題点があつた。

<発明が解決しようとする課題>

このようなことから、本発明者らは、多くの不斉合成反応に適用でき、かつ目的物の化学、光学収率の高い触媒を提供すべく検討した結果、本発明を完成するに至った。

<課題を解決するための手段>

本発明は、一般式(I)



(式中、Xは酸素原子、硫黄原子、メチレン基またはNSO₂CF₃を示す。MはSnRR', TiRR', ZrRR', AlRまたはZnを示す。ここでRおよびR'は、それぞれ同一または相異なり、低級アルキル基、低級アルコキシ基、フェニル基またはハロゲン

アルキル基、低級アルコキシ基またはハロゲン原子を示す。あるいは、(R'')_z全体として酸素原子を示す。)

で示される金属錯体とを反応させることにより得られる。

上記反応に用いられる光学活性ビナフチル化合物(II)は、市販されているかあるいは、Tetrahedron Letters 30, 2575(1989), 特開昭50-69090号公報等に記載されている方法により得ることができる。

また、金属錯体(III)としては、例えば、ジメチルスズジクロリド、ジメチルスズジプロミド、ジブチルスズジクロリド、ジフェニルスズジクロリド、四塩化チタン、四塩化ジルコニウム、塩化アルミ、塩化亜鉛等のハロゲン化物；ジメチルスズオキシド、ジフェニルスズオキシド、ジブチルスズオキシド、ジブチルスズジアセテート、スズテトラエトキシド、スズテトラブロボキシド、スズテトライソブロボキシド、スズテトラブトキシド、ブチルスズトリイソブロボキシド、チタンテ

トラエトキシド、チタンテトラブロボキシド、チタンテトライソブロボキシド、チタンテトラブトキシド、メチルチタントリイソブロボキシド、フェニルチタントリイソブロボキシド、ジルコニウムテトラエトキシド、ジルコニウムテトラブロボキシド、ジルコニウムテトライソブロボキシド、ジルコニウムテトラブトキシド、メチルジルコニウムトリイソブロボキシド、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロビルアルミニウム、ジエチル亜鉛等があげられる。

上記金属錯体(Ⅲ)は、市販品あるいは、J. Polymer Sci. 49, 521(1961), J. Organometal. Chem. 63, 221(1973)等に記載されている方法に基づいて得ることができる。尚、上記金属錯体がハロゲン化物である場合には、トリエチルアミン、ピリジン、ジエチルアニリン等の脱ハロゲン化水素剤の存在下に反応させるのが好ましい。

上記光学活性ビナフチル化合物(Ⅱ)と金属錯体(Ⅲ)との反応には、通常溶媒が用いられ、用いられる溶媒としては、例えばベンゼン、トルエ

では、2,2'-ビス(クロロメチル)-1,1'-ビナフタレン、2,2'-ビス(ブロモメチル)-1,1'-ビナフタレンあるいは、2,2'-ビス(ヨードメチル)-1,1'-ビナフタレン(文献: Bull. Chem. Soc. Jap. 46, 2747(1973))等があげられる。

反応に用いるSn、Ti、Zr、AlまたはZnの量は、ビナフチル化合物(Ⅳ)に対して、1~5当量、好ましくは、2~2.5当量である。

上記反応は通常溶媒を用い、反応溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、ヘプタン、THF等の有機溶媒があげられる。

尚、反応に際しては、水を添加する方が望ましく、水の添加量は、金属に対して、触媒量~2当量、好ましくは0.05~0.5当量である。反応温度は、通常、室温から溶媒の沸点の範囲である。

光学分割に用いる分割剤としては、シンコニン、シンコニジン、ブルシン、乳酸、カンファースルホン酸、(S)-あるいは(R)-2,2'-(ビストリフルオロアミノ)-1,1'-ビナフタレン等があげられる。光学分割には通常溶媒が用いられ、分割用の

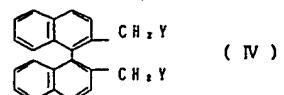
ン、キシレン、塩化メチレン、ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、ヘキサン、ヘプタン等があげられる。

反応温度については、通常、-20℃~使用溶媒の沸点の範囲内である。

反応試剤の仕込モル比は、光学活性ビナフチル化合物(Ⅱ)1モルに対して、金属錯体1モル以上、通常1~1.2モルであり、脱ハロゲン化水素剤は、2モル以上、通常2~2.4モルである。

次に一般式(Ⅰ)において、Xがメチレン基である光学活性ビナフチル誘導体は、

一般式(IV)



(式中、Yはハロゲン原子を示す。)

で示されるビナフチル化合物と、Sn、Ti、Zr、AlまたはZnとを反応させた後、光学分割することによって得られる。

一般式(IV)で示されるビナフチル化合物とし

溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、ヘプタン、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、メタノール、エタノール、プロパンノール、THF、アセトニトリル等あるいは、これらの混合溶媒が用いられる。

<発明の効果>

かくして、本発明によれば光学活性ナルイス酸触媒として用いられる光学活性ビナフチル誘導体(Ⅰ)が工業的有利に得られ、該光学活性ビナフチル誘導体(Ⅰ)は、例えば、今まで知られていない単純ケトンの不斉ヒドロスタクネーション反応に使用することができる。また不斉C-C結合反応あるいは、ポリマー合成への応用も可能である。

<実施例>

以下、実施例により本発明を詳細に説明する。

実施例 1

N,N'-(S)-2,2'-ジトリフルオロメタンスルホニアミド-1,1'-ビナフチルジフェニルスルツンナンの合成

20mL シュレンク管に、(S)-2,2'-ジトリフルオロメタンスルホンアミド-1,1'-ビナフチル(200mg, 0.36mmol) およびジフェニルスズオキシド(105.3mg, 0.36mmol) を仕込み、脱気・アルゴン置換を3回行った。アルゴン雰囲気下、トルエン(7mL) を加え、24時間加热還流した。冷却後濃縮して、白色結晶のスズ錯体 292.6mg (収率 97.9%)を得た。

270MHz NMR (重トルエン)

7.02~7.07(m, 2H), 7.15~7.37(m, 8H),
7.70~7.86(m, 6H), 8.06~8.10(m, 4H),
8.15~8.18(d, 2H, J=8.9Hz)

FD - M S M⁺ 820(¹¹⁹Snに対応)

実施例 2

N,N'-(R)-2,2'-ジトリフルオロメタンスルホンアミド-1,1'-ビナフチルジメチルスタンナンの合成

20mL シュレンク管に、(R) 2,2'-ジトリフルオロメタンスルホンアミド-1,1'-ビナフチル(54.9mg, 0.1mmol) およびジメチルスズオキシド(16.5mg,

シド(24.9mg, 0.1mmol) およびトルエン(1mL) を仕込み、15時間加热還流した。冷却後濃縮して、80.1mg の油状物質を得た。

NMR により、Sn錯体と同定した。

270MHz NMR (重トルエン)

δ 1.1(6H, t), 1.4~1.6(4H, m), 1.9~2.2(8H, m),
7.1(2H, t), 7.2(2H, t), 7.4(2H, d), 7.8(2H, d),
7.9(2H, d), 8.2(2H, d)

実施例 4

N,N'-(S)-2,2'-ジトリフルオロメタンスルホンアミド-1,1'-ビナフチルブチルイソプロポキシスタンナンの合成

20mL シュレンク管に、n-ブチルスズトリイソブロボキシド(76.3mg, 0.22mmol) および(S)-2,2'-ジトリフルオロメタンスルホンアミド-1,1'-ビナフチル(118.5mg, 0.22mmol) を仕込み、脱気・アルゴン置換を3回行った。アルゴン雰囲気下、トルエン(7mL) を加え、アルミホイルで遮光し、25時間室温(21~23°C) でかくはんした。反応液を濃縮して、白色結晶のスズ錯体 159.9mg (収率 94.7%

)を得た。アルゴン雰囲気下、トルエン(1mL) を加え、24時間加热還流した。冷却後濃縮して、白色結晶のスズ錯体 77.5mgを得た。

270MHz NMR (重トルエン)

δ 0.84 & 1.09 (d, J_{Sn-Me} 69.6Hz), 0.97 (s, 6H, CH₃); 7.01~7.07 (m, 2H, aromH),
7.23~7.26(d, 2H, J=8.6Hz, aromH),
7.30~7.35(m, 2H, aromH), 7.74~7.78
(d, 2H, J=8.3Hz, aromH), 7.83~7.87
(d, 2H, J=8.9Hz, aromH), 7.93~7.96
(d, 2H, J=8.9Hz, aromH)

FD - M S M⁺ 696(¹¹⁹Snに対応)

実施例 3

N,N'-(S)-2,2'-ジトリフルオロメタンスルホンアミド-1,1'-ビナフチルジブチルスタンナンの合成

アルゴン雰囲気下 20mL シュレンク管に、(S)-2,2'-ジトリフルオロメタンスルホンアミド-1,1'-ビナフチル(54.9mg, 0.1mmol)、ジブチルスズオキ

%)を得た。

270MHz NMR (重トルエン)

δ 1.00~1.05(t, 3H), 1.31~1.48(m, 8H),
1.91~2.09(m, 2H), 2.22~2.41(m, 2H),
4.50~4.59(m, 1H), 6.91~7.16(m, 2H),
7.24~7.35(m, 4H), 7.70~7.77(m, 2H),
7.85~7.91(m, 2H), 8.10~8.14(d, 1H,
J8.9Hz), 8.21~8.24(d, 1H, J9.2Hz)

FD - M S M⁺ 779(¹¹⁹Snに対応するピーク)

実施例 5

O, O'-(S)-2,2'-ジオキシ-1,1'-ビナフチルジイソプロポキシスタンナンの合成

20mL シュレンク管に、テトライソプロポキシズ(139.2mg, 0.39mmol) および(S)-ビナフトル(112.3mg, 0.39mmol) を仕込み、脱気・アルゴン置換を3回行った。アルゴン雰囲気下、トルエン(5mL) を加え、18時間室温(22~24°C) でかくはんした。反応液を濃縮して、黄色結晶 238.8mgを得た。

270MHz NMR (重トルエン)

δ 1.01~1.03(d, 6H, J6.3Hz), 1.07~1.09(d, 6H, J6.3Hz), 2.02~2.05(d, ~3H, J6.3Hz)
2.20~2.22(d, ~3H, J6.3Hz), 2.34(s, ~1H),
3.27~3.36(m, ~2H), 6.20~6.25(m, ~1H),
7.02~7.15(m, 2H), 7.26~7.39(m, 2H),
7.51~7.54(d, 2H, J8.2Hz), 7.73~8.04(m, 6H)

実施例 6

S,S'-(R)-2,2'-ジチオ-1,1'-ビナフチルジイソ
アロボキシスタンナンの合成

アルゴン雰囲気下、20mLシュレンク管に、テト
ライソブロボキシスズ(118.5mg, 0.33mmol)および
(R)-2,2'-ジメルカブト-1,1'-ビナフチル(106.3
mg, 0.33mmol)を仕込み、脱気・アルゴン置換を3
回行った。アルゴン雰囲気下、トルエン(5mL)を
加え、2日間室温(22~23°C)でかくはんした。
黄色反応液を濃縮して、スズ錯体の黄色結晶を1
86.3mg(収率100%)を得た。

270MHz NMR(重トルエン)

δ 1.46~1.50(dd, 12H, J5.3Hz), 4.74(m, 2H),
7.01~7.07(t, 2H, J7.6Hz), 7.26~7.32(m, 2H)

3.28(d, J=11.2 Hz, 2H, 2CHH), 6.99~7.03(m, 2
H, aromatic), 7.19~7.26(m, 2H, aromatic), 7.4
1~7.46(m, 2H, aromatic), 7.52~7.55(m, 2H, ar
omatic), 7.90~7.96(m, 4H, aromatic), J(''⁷⁵Sn-
C-H)=74.6 Hz, J(''⁷⁵Sn-C-H)=78.3 Hz
¹³CNMR(67.9Hz, C,D) δ 28.6, 125.8, 126.4,
127.0, 127.1, 128.5, 129.4, 132.6, 132.8, 133
.0, 133.2, J(''⁷⁵Sn-¹³C)=345.1Hz, J(''⁷⁵Sn-¹³C)=
360.0Hz

元素分析: C 47.31%, H 2.98%

C₂₂H₁₄Br₂Sn: C 47.28%, H 2.89%

融点 240°C~(decomp.)

実施例 8

(S)-2,2'-(ビストリフルオロアミノ)-1,1'-ビ
ナフタレンのナトリウム塩を用いた(R,S)-2,2'-(
2,2'-ビスプロモ-2-スタナプロパン-1,3-ジ
ル)-1,1'-ビナフタレンの光学分割

80mLのシュレンク型反応管に(S)-2,2'-(ビスト
リフルオロアミノ)-1,1'-ビナフタレン(373.7mg
, 0.681mmol)を取り、トルエン(22.6mL)に溶解

7.73~7.76(d, 2H, J8.2Hz), 7.82~7.85(d, 4H,
J8.6Hz), 8.23~8.26(d, 2H, J7.6Hz)

実施例 7

(R,S)-2,2'-(2,2'-ビスプロモ-2-スタナプロバ
ン-1,3-ジイル)-1,1'-ビナフタレンの合成

あらかじめ加熱真空乾燥したジムロート型還流
管を装備した三ツロフラスコに2,2'-ビス(ブロ
モメチル)-1,1'-ビナフタレン(60.6g, 136.2mm
ol), スズ(32.8g, 276mmol)をアルゴン気流下で取
り、トルエン(1630mL)に溶解したのち、水(748m
L)を加えて油浴上(118~124°C)で4時間30分
加熱還流した。アルゴン気流下、セライト(約7
.0g)を入れた3Gのグラスフィルター(20mL)で
残ったスズを通過し、得られた薄黄色均一透明溶
液を減圧下、容積を900mLに濃縮したのちヘキサ
ン(470mL)を二層になるように加え、-20°Cで
2日間放置して得られた黄色結晶をアルゴン気流
下で通過して冷トルエンで洗った後、真空乾燥して
目的物を得た(58.2g, 収率76.5%)。¹HNMR(270MHz, CDCl₃) δ 2.96(d, J=11.2 Hz, 2H, 2CHH),

し、無色透明均一溶液を調整した。トルエンで3
回洗浄し、真空乾燥してシュレンク型反応管中に
保存してある水素化ナトリウム(32.7mg, 1.36mm
ol)をあらかじめ加熱真空乾燥した別の20mLのシ
ュレンク型反応管中にアルゴン気流下で移した後、
テフロン栓をして気密を保ったまま秤量し、トル
エン(10.2mL)に懸濁して、アルゴン気流下、さ
きに調整した溶液に混合し、フィンガーコンデン
サーを装備して、油浴の温度を118°Cで1時間加
熱還流した。放冷後、20mLのシュレンク型反応管
中で(R,S)-2,2'-(2,2'-ビスプロモ-2-スタナペ
ロバン-1,3-ジイル)-1,1'-ビナフタレン(761.4
mg, 1.36mmol)をトルエン(22.6mL)に溶解した黃
色透明均一溶液を先ほどの不均一溶液にアルゴン
気流下で加え、24°Cで24時間搅拌した。アルゴン
気流下で乾燥したセライト(1g)を入れた2Gのグラ
スフィルター(15mL)を装備した20mLのシュレ
ンク型反応管中に黄色不均一溶液を通過して移し
、減圧下、溶媒留去した。得られた黄白色生成物
をトルエン(17mL)に溶かし、口紙を付けたカ

ニュラーで、20mmの試験管を入れた150mmのシュレンク型反応管の試験管中に識別して移し、試験管の外側にヘキサン(57mg)を入れ二管式蒸気拡散法により4℃で89時間放置して再結晶した。滤液をロ紙をまいカニュラーを用いてアルゴン圧を利用して別のシュレンク型反応管に移し、残った黄色沈殿を少量の冷ベンゼン(20mg)で素早く洗い、洗液の先の滤液に加えた。得られた黄色沈殿を減圧下乾燥した(80mg、再結晶收率21.0%)

旋光度測定に使う純粋な結晶を得る為に、得られた沈殿のうち60mgを上と同様な方法で、トルエン(4mg)・ヘキサン(10mg)の溶媒系から4℃で20時間放置して再結晶をおこない、純粋な黄色結晶(S)-2,2'-(2,2'-ジブロモ-2-スタナブロバン-1,3-ジイル)-1,1'-ビナフタレンを得た(50mg、再結晶收率13.1%)

(α) D₂ -153.46 (c 0.580, CHCl₃)

実施例 9

N,N'-(S)-2,2'-ジトリフルオロメタンスルホンアミド-1,1'-ビナフチルジイソプロボキシジルコ

ビナフチル(401.7mg, 0.73mmol), トルエン(14mg)およびチタンイソプロボキシド(0.22mg, 0.74mmol)を仕込み5時間還流した。還流後、常圧下系内のインプロバノール・トルエンを留去した(bp-105~110℃, 7ml)。冷却後トルエンを加えて, 10mlとし、チタン錯体のトルエン溶液を調整した(0.073M)

実施例 11

N,N'-(S)-2,2'-ジトリフルオロメタンスルホンアミド-1,1'-ビナフチルジクロロチタニウムの合成

アルゴン雰囲気下、(S)-2,2'-ジトリフルオロメタンスルホンアミド-1,1'-ビナフチル(200mg, 0.36mmol)およびトルエン(7ml)を、20mmシュレンク管に仕込み、-70℃に冷却した。トリエチルアミン(0.1ml, 0.72mmol)を添加し、続いて四塩化チタンのトルエン溶液(10% v/v, 0.4ml, 0.3mmol)を滴下した。ドライアイス・アセトンバスにつけたまま、5時間かくはんし、ゆっくり室温まで戻し

ニウムの合成

アルゴン雰囲気下、20mmシュレンク管に、テトライソプロボキシジルコニウム(231.1mg, 0.71mmol)および(S)-2,2'-ジトリフルオロメタンスルホンアミド-1,1'-ビナフチル(387mg, 0.71mmol)を仕込み、脱気・アルゴン置換を3回行った。

アルゴン雰囲気下、トルエン(7ml)を加え、室温(19~22℃)で21時間かくはんした。反応液を常圧下濃縮し(留出液 bp110~111℃, 4.5ml)さらに、室温で高真空下濃縮して、黄色粉状(アモルファス)物質 577.8mgを得た。

270MHz NMR

δ 1.4(d, 12H), 4.5(s, 2H), 7.0~7.4(m, 6H)
7.6~8.4(m, 6H)

実施例 10

N,N'-(S)-2,2'-ジトリフルオロメタンスルホンアミド-1,1'-ビナフチルジイソプロボキシチタニウムの合成

アルゴン雰囲気下、20mmシュレンク管に、(S)-2,2'-ジトリフルオロメタンスルホンアミド-1,1'-

た。析出したトリエチルアミン塩酸塩を識別し(132mg、理論量100mg)、滤液をトルエン約1mlを加えて、定容(5.0ml)とし、ビナフチルスルホンアミドTi錯体トルエン溶液とした。(0.0456M, dark brown sol.)

実施例 12

N,N'-(S)-2,2'-ジトリフルオロメタンスルホンアミド-1,1'-ビナフチルメチルアルミニウムの合成

アルゴン雰囲気下、(S)-2,2'-ジトリフルオロメタンスルホンアミド-1,1'-ビナフチル(105mg, 0.192mmol)およびトルエン(3ml)を、20mmシュレンク管に仕込んだ。トリメチルアルミニウム(2.0Mヘキサン溶液 0.096ml, 0.192mmol)を添加して、室温にて15分、さらに110℃にて15分かくはんした。減圧下濃縮して、アルミニウム錯体の白色固体(110mg)を得た。

270MHz NMR

δ 0.208(s, 3H), 6.95~7.5(m, 8H), 7.6~8.2(m, 4H)

実施例 13

N,N'-(S)-2,2'-ジトリフルオロメタンスルホンアミド-1,1'-ビナフチル亜鉛の合成

アルゴン雰囲気下、20mL シュレンク管に、(S)-2,2'-ジトリフルオロメタンスルホンアミド-1,1'-ビナフチル(105.5mg, 0.193mmol)、トルエン(3mL)およびジメチル亜鉛(3.15mL ベンゼン溶液 0.061mL, 0.192mmol)を仕込み、室温にて15分さらに110°Cにて15分かくはんした。

反応後、減圧下に濃縮して、亜鉛錯体の白色結晶(115mg)を得た。得られた結晶を重トルエンに懸濁し、2-プロパノールを2当量加え溶解しNMRを測定した。

270MHz NMR

δ 1.16(d, J=6.4, 6H), 1.18(d, J=5.9, 6H), 4.17(m, 2H), 5.18(brs, 2H), 7.05(t, J=7.9, 2H)
7.32(d, J=6.9, 4H), 7.79(d, J=8.4, 2H),
7.96(d, J=8.9, 2H), 8.28(d, J=8.9, 2H)

参考例

アセトフェノンの不斉ヒドロスタニーション反応

率61.0%)を得た。

α -フェネチルアルコールを少量とり、塩化メチレン中室温で、3,5-ジニトロフェニルイソシアネートと反応させて、ウレタン誘導体とし、LC(SUMIPAX OA-4000, n-ヘキサン・エタノール(95:5), 1mL/min, 254nm)により、光学純度を決定した。(R)-(+) - α -フェネチルアルコール 63.0%

11.8min

(S)-(-) - α -フェネチルアルコール 37.0%.

15.9min

アルゴン雰囲気下、20mL シュレンク管に、アセトフェノン(0.10mL, 0.86mmol)およびトルエン(1.5mL)を仕込み、ドライアイス・メタノールで-75°Cに冷却した。反応液に、ジブチルスタンナント(0.17mL, 0.86mmol)およびO,O'-(S)-1,1'-ビナフチル-2,2'-ジオキシジイソプロポキシスタンナン(221mg, 0.043mmol)を仕込み、12日間、-20°Cで放置した。反応液を、水20mLにあけ、エーテル(10mL × 2)で抽出し、有機層を水洗(10mL × 1), brine(10mL × 1), 乾燥(Na₂SO₄)し、濃縮して、216.6mgの油状物質を得た。LC(SUMIPAX ODS A-212, CH₃CN-H₂O(2:1), 1mL/min, 254nm)の絶対検量線法により、 α -フェネチルアルコールの含量を求めた。

含量 40.9%

α -フェネチルアルコール収率 84.6%

得られた油状物質 172mgを、シリカゲルクロマトグラフィー(BW-300, 3g)により精製した。塩化メチレン・メタノール(10:0 ~ 9:1 ~ 0:10)で展開し、 α -フェネチルアルコール50.7mg(単離收